ÜBER FLUORSULFINATE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
VORGELEGT VON

DIPL.-CHEM. **LOTHAR RIEHL**
GEB. ZU ASCHAFFENBURG A. M.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

WÜRZBURG 1955

Tag der mündl. Prüfung:
21. Nov. 1955

1. Referent:
PROF. DR. F. SEEL

2. Referent:
PROF. DR. F. G. FISCHER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus ***Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie***
Bd. 282 · Heft 1—6 · 1955
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH IN LEIPZIG
Printed in Germany

Über Fluorsulfinate

Von F. SEEL und L. RIEHL*)

Mit 4 Abbildungen

Professor Walter Hieber zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von Alkalimetallfluoriden (NaF, KF, RbF, CsF) und Fluoriden vierfach substituierter Ammoniumhydroxyde (z. B. Tetramethylammoniumfluorid) mit gasförmigem oder flüssigem Schwefeldioxyd können Salze der Fluorsulfinsäure, FSO_2H, erhalten werden. Die entsprechend der Gleichung $MeF + SO_2 \rightarrow MeSO_2F$ verlaufende Addition von Schwefeldioxyd erfolgt um so rascher, je größer das Kation des Fluorides und um so löslicher das gebildete Fluorsulfinat in flüssigem Schwefeldioxyd ist. Von gewöhnlichen Schwefeldioxydsolvaten unterscheiden sich die Fluorsulfinate durch besondere thermische Beständigkeit. (Die Fluorsulfinate sind unter einem SO_2-Druck von 1 Atm. bis 150° C beständig.) Darauf, daß das Fluorion das Schwefeldioxydmolekül zum Fluorsulfination gebunden hat, deuten auch kristallchemische Beziehungen zwischen den SO_2-Additionsprodukten von KF und $N(CH_3)_4F$ und den entsprechenden Chloraten, welche das zu SO_2F^- isoelektronische und isostere ClO_3^--Ion enthalten. Schließlich findet man bei bestimmten Reaktionen die SO_2F-Gruppe unverändert in den Reaktionsprodukten wieder.

Lösungen von Tetramethylammoniumfluorsulfinat in flüssigem SO_2 fällen aus Lösungen von Alkalijodiden in dem gleichen Lösungsmittel Gemische von Alkalifluorsulfinaten und Alkalifluoriden, wobei der Fluorsulfinatgehalt in der Reihe Na → K → Rb → Cs außerordentlich zunimmt.

In Wasser lösen sich Fluorsulfinate unter Bildung von Hydrogenfluoriden, Hydrogensulfiten und schwefliger Säure ($2\,MeSO_2F + 2\,H_2O \rightarrow MeHF_2 + MeHSO_3 + H_2SO_3$). Wasserdampf verwandelt sie unter Abspaltung von SO_2 in Hydrogenfluoride und Disulfite ($4\,MeSO_2F + H_2O \rightarrow 2\,MeHF_2 + Me_2S_2O_5 + 2\,SO_2$). Oberhalb 150° C setzen sich Fluorsulfinate mit Schwefeldioxyd zu Fluorsulfonaten und Schwefel um ($2\,MeSO_2F + SO_2 \rightarrow 2\,MeSO_3F + S$).

Verbindungen mit anionbeweglichem Halogen tauschen dieses bei der Umsetzung mit Fluorsulfinaten gegen Fluor aus, wobei gleichzeitig Schwefeldioxyd abgespalten wird ($X \cdot Cl + MeSO_2F \rightarrow X \cdot F + SO_2 + MeCl$). In dieser Hinsicht können Alkalimetallfluorsulfinate gewissermaßen als aktivierte Alkalifluoride betrachtet werden. So setzt sich im Gegensatz zum reaktionsträgen Kaliumfluorid z. B. Kaliumfluorsulfinat mit praktisch allen anorganischen und organischen Säurechloriden zu den entsprechenden Fluorverbindungen um, wobei im Falle von Chloriden mit mehreren Chloratomen in der Molekel auch die Zwischenprodukte der Fluorierung erhalten werden können. (Viele

*) Dissertation, Univ. Würzburg 1955.

Fluorverbindungen, zu deren Darstellung bisher flüssiger Fluorwasserstoff notwendig war, werden damit auf weit bequemere Weise zugänglich.) Chloride, welche zu komplexbildenden Fluoriden führen, ergeben mit KSO_2F Kaliumsalze von Fluorosäuren.

Bei der Einwirkung von Fluor und Chlor auf Kaliumfluorsulfinat entstehen Sulfurylfluorid und Sulfurylchlorfluorid ($KSO_2F + F_2 \rightarrow KF + SO_2F_2$, $KSO_2F + Cl_2 \rightarrow KCl + ClSO_2F$). Bei höheren Temperaturen oder in Autoklaven läßt sich KSO_2F mit Chlor auch zu Sulfurylfluorid umsetzen ($2\,KSO_2F + Cl_2 \rightarrow 2\,KCl + SO_2F_2 + SO_2$).

Das Schmelzpunktsdiagramm des Systems HF/SO_2 deutet darauf hin, daß bei tiefen Temperaturen eine Verbindung $HF \cdot SO_2$ existiert.

Während die Fluorsulfonsäure, FSO_3H, (Thorpe, 1892) und ihre Salze (Traube, 1913) bereits seit längerer Zeit bekannt sind, ist über die Fluorsulfinsäure, FSO_2H, oder ihre Salze bis in jüngster Zeit nichts berichtet worden. Beim Studium von Umsetzungen mit Tetramethylammoniumfluorid in flüssigem Schwefeldioxyd fanden Seel und Meier (1952)[1]), daß das Fluorion ein Schwefeldioxydmolekül sehr fest binden kann. Nach dem Eindampfen der Lösung von $N(CH_3)_4F$ in flüssigem SO_2 verblieb eine Verbindung $N(CH_3)_4F \cdot SO_2$, welche sich von den bekannten Schwefeldioxydsolvaten durch besondere thermische Beständigkeit unterschied. Aus ihrer Lösung in flüssigem SO_2 konnte mittels Kaliumjodid ein Niederschlag der Zusammensetzung $KF \cdot 0{,}85\,SO_2$ ausgefällt werden, welcher als ein Gemisch von Kaliumfluorsulfinat, KSO_2F, und Kaliumfluorid angesprochen wurde. Im Hinblick auf die andersgeartete Problemstellung wurden die Fluorsulfinate seinerzeit nicht genauer untersucht; auch wurde nicht versucht, weitere Fluorsulfinate herzustellen. Inzwischen haben wir uns eingehender mit den bisher unbekannten Fluorsulfinaten befaßt und erkannten in denselben eine Stoffklasse, welche nicht nur eine vorhandene Lücke ausfüllt, sondern überdies für die präparative Fluorchemie äußerst wertvolle Ausgangsprodukte liefert.

A. Tetramethylammoniumfluorsulfinat

Tetramethylammoniumfluorsulfinat, $[N(CH_3)_4]SO_2F$, kann durch Auflösen von wasser- und hydrogenfluoridfreiem Tetramethylammoniumfluorid in verflüssigtem Schwefeldioxyd und nachfolgendes Eindampfen als farbloses Salz in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Unter einem Strom von Schwefeldioxydgas von 1 Atm. Druck ist die Verbindung bis 140° C völlig beständig. Oberhalb 140° setzt sie sich mit Schwefeldioxyd zu Fluorsulfonat und Schwefel um:

$$2\,N(CH_3)_4SO_2F + SO_2 \rightarrow 2\,N(CH_3)_4SO_3F + S.$$

[1]) F. Seel u. H. Meier, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 202 (1953).

Bei 20° C stellt sich über $N(CH_3)_4SO_2F$ ein SO_2-Druck von 5 Torr ein. Diese bemerkenswerte Beständigkeit des Salzes spricht dagegen, daß es sich lediglich um ein „Solvat" des Tetramethylammoniumfluorides handelt. (SO_2-Solvate erreichen in der Regel bei Temperaturen unterhalb 100° C, zumeist sogar unterhalb der Normaltemperatur einen Gasdruck von 760 Torr.) Interessant ist, daß die Beständigkeit der SO_2-Addukte der Tetramethylammoniumhalogenide in der Reihe Jodid, Bromid, Chlorid, Fluorid stetig zunimmt (vgl. Tabelle 1!). Es deutet dies darauf hin, daß im Grunde genommen eine zusammengehörige Verbindungsreihe vorliegt.

Tabelle 1

Zersetzungstemperaturen von Schwefeldioxyd-Addukten der Tetramethylammoniumhalogenide bei 760 Torr SO_2-Druck

Verbindung	Farbe	Zersetzungstemperatur	Art der Zersetzung
$N(CH_3)_4F \cdot SO_2$	farblos	140° C	teilweise irreversibel
$N(CH_3)_4Cl \cdot SO_2$	farblos	88° C[2])	reversibel
$N(CH_3)_4Br \cdot SO_2$	farblos	41° C[2])	reversibel
$N(CH_3)_4J \cdot SO_2$	gelb	12,4° C	reversibel

Das Pulverdiagramm von Tetramethylammoniumfluorsulfinat läßt sich mit dem Diagramm des Tetramethylammoniumchlorats praktisch zur Deckung bringen. (Vgl. Abb. 1!). Hieraus ist zu schließen, daß die räumlichen Anordnungen der Atome in den beiden Verbindungen weitgehend übereinstimmen. Offensichtlich ist dies darauf zurückzuführen, daß das Fluorsulfination die gleiche Größe und Atomanordnung besitzt wie das isoelektronische Chloration:

$N(CH_3)_4SO_2F$ ist ebenso wie die überwiegende Mehrzahl der Tetramethylammoniumsalze hygroskopisch (jedoch bei weitem nicht so stark wie das Fluorid, das fast ebenso hygroskopisch ist wie P_2O_5). Mit der Wasseraufnahme ist eine irreversible Zersetzung in Hydrogenfluorid, Disulfit und Schwefeldioxyd verbunden:

$$4\,N(CH_3)_4SO_2F + H_2O \rightarrow 2\,N(CH_3)_4HF_2 + [N(CH_3)_4]_2S_2O_5 + 2\,SO_2.$$

Eine Lösung des Salzes in Wasser ist demgemäß identisch mit einer Lösung von Tetramethylammonium-hydrogenfluorid, -hydrogensulfit und

[2]) G. Jander u. H. Mesech, Z. physik. Chem., Abt. A **183**, 128 (1938).

Schwefeldioxyd:

$$2\,N(CH_3)_4SO_2F + H_2O \rightarrow N(CH_3)_4HF_2 + N(CH_3)_4SO_3H + SO_2.$$

Es ist deshalb nicht überraschend, daß bereits ein geringer Wassergehalt des Tetramethylammoniumfluorids bei der Umsetzung mit Schwefel-

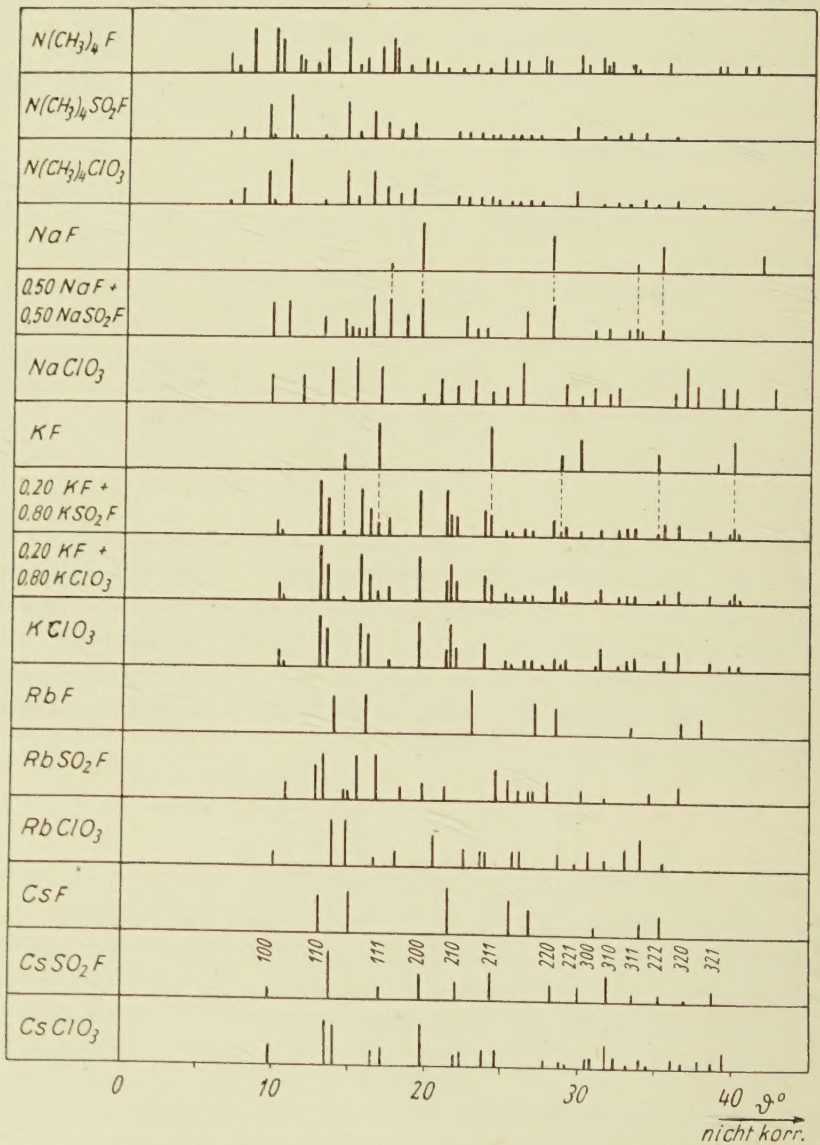

Abb. 1. Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von Fluoriden, Fluorsulfinaten und Chloraten. (Cu—Kα-Strahlung, Kameradurchmesser 114,6 mm)

dioxyd ein Produkt liefert, welches außer Fluorsulfinat in erheblichem Maße Hydrogenfluorid und Disulfit enthält:

$$4\,N(CH_3)_4F + H_2O + 2\,SO_2 \rightarrow 2\,N(CH_3)_4HF_2 + [N(CH_3)_4]_2S_2O_5.$$

Schließlich erklärt diese Umsetzung, daß eine Lösung von Tetramethylammoniumfluorid in flüssigem Schwefeldioxyd Eis auflöst.

Tetramethylammoniumfluorsulfinat bildet keine Schwefeldioxyd-Solvate. Aus der unter 760 Torr bei −6° siedenden, gesättigten, etwa 3-molaren Lösung kristallisiert unmittelbar $N(CH_3)_4SO_2F$ aus.

B. Alkalimetallfluorsulfinate

In der gleichen Weise wie Kaliumjodid lassen sich auch Natrium- und Rubidiumjodid in flüssigem Schwefeldioxyd mit Tetramethylammoniumfluorsulfinat umsetzen. (Die Umsetzung von wasserfreiem Lithiumjodid scheitert an der geringen Löslichkeit des Salzes. Das etwas leichter lösliche Cäsiumfluorsulfinat läßt sich aus einer Lösung von $N(CH_3)_4SO_2F$ in fl. SO_2 durch Cäsiumjodid — offensichtlich infolge Kristallisationshemmungen — nicht ausfällen.) Eine Versuchsreihe ergab hierbei Niederschläge der Zusammensetzung $NaF \cdot 0{,}447\ SO_2$, $KF \cdot 0{,}849\ SO_2$, $RbF \cdot 0{,}984\ SO_2$. (Es zeigt sich also deutlich ein Zusammenhang zwischen dem SO_2-Gehalt des Niederschlages und der Größe des Kations.) Die erhaltenen Pulver erwiesen sich bei Feuchtigkeitsausschluß als recht beständig. Das gebundene Schwefeldioxyd wurde erst beim Erhitzen abgegeben; im Hochvakuum war die Zersetzung erst bei 70 bis 100°C deutlich erkennbar. Die große Beständigkeit der SO_2-Additionsprodukte läßt auch hier darauf schließen, daß es sich nicht um Schwefeldioxydsolvate handelt, sondern um Stoffe bzw. Stoffgemische, in welchen das Fluorion ein Schwefeldioxyd-Molekül zum Fluorsulfinat-Ion gebunden hat. In der Reihe der SO_2-Addukte der Kaliumhalogenide zeigt sich besonders eindrucksvoll, daß bei der SO_2-Verbindung des Kaliumfluorids besondere Verhältnisse vorliegen (vgl. Tabelle 2!).

Tabelle 2

Zersetzungstemperaturen von Schwefeldioxydverbindungen der Kaliumhalogenide bei 760 Torr SO_2-Druck

Verbindung	Farbe	Zersetzungstemperatur	Art der Zersetzung
$KF \cdot SO_2$	farblos	170—180° C	teilweise irreversibel
$KCl \cdot SO_2$	—	—	—
$KBr \cdot 4\ SO_2$	farblos	−3° C[2])	reversibel
$KJ \cdot 4\ SO_2$	gelb	+6° C[2])	reversibel

Im Hinblick auf die Natur der chemischen Individuen, aus welchen sich die Umsetzungsprodukte von Tetramethylammoniumfluorsulfinat mit Alkalijodiden zusammensetzen, ist besonders interessant, daß das Produkt $KF \cdot 0{,}849\ SO_2$ praktisch das gleiche Röntgendiagramm ergab, wie ein Gemisch von 15,1 Mol-% Kaliumfluorid mit 84,9 Mol-% Kaliumchlorat. Man darf hieraus wohl schließen, daß das Produkt $KF \cdot 0{,}849\ SO_2$ aus 15,1 Mol-% Kaliumfluorid und 84,9 Mol-% Kaliumfluorsulfinat bestand, welches offenbar eine Atomanordnung besitzt, welche derjenigen von Kaliumchlorat[3]) sehr ähnlich ist. Bei der Fällung von Tetramethylammoniumfluorsulfinat mit Kaliumjodid in flüssigem Schwefeldioxyd laufen demnach die beiden Reaktionen

$$N(CH_3)_4SO_2F + KJ \begin{cases} \rightarrow KSO_2F + N(CH_3)_4J \\ \rightarrow KF + SO_2 + N(CH_3)_4J \end{cases}$$

nebeneinander ab. Rubidium- und Cäsiumfluorsulfinat — als solche dürfen die SO_2-Addukte von RbF und CsF wohl betrachtet werden — ergeben Pulverdiagramme, welche von den Diagrammen der entsprechenden Chlorate abweichen. Offensichtlich stimmen nicht alle Fluorsulfinate in kristallographischer Beziehung mit den entsprechenden Chloraten überein. (Das gleiche gilt auch für Fluorsulfonate und Perchlorate.) Auch die Kristallstruktur von Natriumfluorsulfinat entspricht nicht der Natriumchloratstruktur. Das Röntgendiagramm von $CsSO_2F$ läßt sich kubisch indizieren. Für die Kantenlänge des Elementarwürfels findet man 4,614 Å (vgl. Abb. 1!). Hieraus errechnet sich unter der Annahme, daß sich 1 Formelgewicht $CsSO_2F$ in der Elementarzelle befindet, die röntgenographische Dichte 3,65.

Auf besonders einfache Weise lassen sich Alkalimetallfluorsulfinate durch Behandeln von Alkalifluoriden mit flüssigem oder gasförmigen Schwefeldioxyd herstellen, wiewohl die Additionsreaktion in diesem Falle wesentlich langsamer verläuft als im Falle des Tetramethylammoniumfluorids. (Bei der Umsetzung in flüssiger Phase erklärt sich dies aus der Schwerlöslichkeit von Ausgangs- und Endprodukten in flüssigem SO_2.) Die Geschwindigkeit der Umwandlung hängt vom Verteilungsgrad der festen Phase in hohem Maße ab. Sie kann Wochen benötigen, im günstigsten Fall erfordert sie einige Tage. Das Fortschreiten der Umwandlung kann analytisch und röntgenographisch gut verfolgt werden. Bemerkenswert ist, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung Fluorid → Fluorsulfinat in der Reihe NaF → KF → RbF → CsF zunimmt.

[3]) Kaliumchlorat kristallisiert monoklin, Typ GO_6, Sym. C^2_{2h} a = 4,65 Å, b = 5,59 Å, c = 7,09 Å, β = 109,6° (Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A **71**, 501 (1929)). Mit diesen Daten errechnet sich die röntgenographische Dichte von KSO_2F zu 2,326. (Literaturwert für die Dichte von $KClO_3$: 2,32.)

(LiF und CaF_2 addieren SO_2 nicht.) Ganz offensichtlich kommt auch hier zum Ausdruck, daß sich die Fluoridgitter um so leichter zu Fluorsulfinatgittern ausweiten lassen, je größer das Kation ist. Die Pulverdiagramme der unmittelbar dargestellten Alkalifluorsulfinate entsprechen denen der Stoffe, welche auf dem Wege der „doppelten Umsetzung" aus Tetramethylammoniumfluorsulfinat gewonnen werden können.

Die Löslichkeit von KSO_2F in fl. SO_2 von 0°C ist 3,85 mg/100 g = 0,315 mMol/kg, die von $CsSO_2F$ 127 mg/100 g = 5,9 mMol/kg Lösungsmittel.

Ebenso wie das Tetramethylammoniumfluorsulfinat sind auch die Alkalimetallfluorsulfinate feuchtigkeitsempfindlich. Die Umwandlung in Hydrogenfluorid und Disulfit,

$$4\,MeSO_2F + H_2O \rightarrow 2\,MeHF_2 + Me_2S_2O_5 + 2\,SO_2,$$

läßt sich an Hand von Pulverdiagrammen gut verfolgen (vgl. Abb. 2!), die Substanzen riechen an feuchter Luft nach Schwefeldioxyd, nicht sehr sorgfältig getrocknete Glasgefäße werden vom gebildeten Hydrogenfluorid angeätzt.

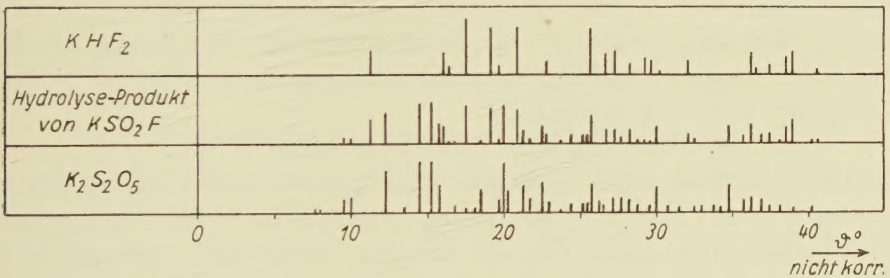

Abb. 2. Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von Kaliumhydrogenfluorid, Kaliumdisulfit und des Hydrolyseproduktes von Kaliumfluorsulfinat

Die bei 170—180° beginnende Oxydationswirkung von Schwefeldioxyd auf Alkalimetallfluorsulfinate,

$$2\,MeSO_2F + SO_2 \rightarrow 2\,MeSO_3F + S,$$

erklärt sich aus der thermodynamischen Instabilität des Schwefels in der Oxydationsstufe +4:

$$3\,SO_2(g) \rightarrow S(rh) + 2\,SO_3(g), \quad \Delta G^0_{25°} = -38{,}34\ \text{kcal}^4).$$

(Sulfite werden bei höherer Temperatur ebenfalls durch SO_2 oxydiert.)

[4]) Berechnet nach Angaben von W. M. Latimer, „Oxydation Potentials", New York Prentice Hall, 1952.

Fluor und Chlor ergeben mit Alkalifluorsulfinaten in glatter, exothermer Reaktion Sulfurylfluorid und Sulfurylchlorfluorid:

$$MeSO_2F + F_2 \rightarrow MeF + SO_2F_2, \qquad MeSO_2F + Cl_2 \rightarrow MeCl + ClSO_2F.$$

Die Bildung des gemischten Sulfurylhalogenids darf wohl als ein weiteres Argument dafür gewertet werden, daß in den Ausgangsprodukten die SO_2F-Gruppe vorliegt. Im Autoklaven oder bei höheren Temperaturen läßt sich aus Sulfinat und Chlor auch Sulfurylfluorid darstellen, wenn man die Ausgangsprodukte im molaren Verhältnis 2:1 einsetzt. Offensichtlich setzt sich hierbei das primär gebildete Sulfurylchlorfluorid mit Fluorsulfinat weiter zu Sulfurylfluorid und Schwefeldioxyd um:

$$MeSO_2F + ClSO_2F \rightarrow MeCl + SO_2F_2 + SO_2.$$

Auch Brom ergibt bei höheren Temperaturen mit Fluorsulfinaten Sulfurylfluorid:

$$2\,MeSO_2F + Br_2 \rightarrow 2\,MeBr + SO_2F_2 + SO_2.$$

(Das Zwischenprodukt, $BrSO_2F$, läßt sich jedoch in diesem Falle nicht isolieren.)

Als besonders reaktionsfähig erweisen sich Alkalimetallfluorsulfinate gegenüber (nichtsalzartigen) Verbindungen, welche anionaktives Halogen besitzen. Das Fluorsulfinat-ion wird hierbei in ein Mol Schwefeldioxyd und ein Fluor-ion aufgespalten, welches das aktive Chloratom anionisch substituiert:

$$R{-}Hlg + MeSO_2F \rightarrow R{-}F + MeHlg + SO_2.$$

Das Fluorsulfinat wirkt in diesem Falle gewissermaßen wie ein aktiviertes Fluorid. Dies läßt sich zwanglos dadurch erklären, daß bei der Fluorsulfinatbildung ein Teil der Energie, welche zur Auflösung des Fluoridgitters aufzuwenden ist, bereits geliefert worden ist. (Das Molvolumen von KF ist 23,4 ml, das von KSO_2F 52,5 ml!) Vor allem Säurechloride lassen sich durch Umsetzung mit Fluorsulfinaten leicht in Säurefluoride umwandeln. Einige Beispiele für die Leistungsfähigkeit des Verfahrens ergeben die Umsetzungen:

Thionylchlorid	→ Thionylchlorfluorid	→ Thionylfluorid
Sulfurylchlorid	→ Sulfurylchlorfluorid	→ Sulfurylfluorid
Benzolsulfochlorid	→ Benzolsulfofluorid	
Phosphortrichlorid	→ Phosphortrifluorid[5])	
Phosphoroxychlorid	→ Phosphoroxyfluorid[5])	
Arsentrichlorid	→ Arsentrifluorid[5])	
Chloracetylchlorid	→ Chloracetylfluorid[5])	
Benzoylchlorid	→ Benzoylfluorid.	

[5]) Experimentell bearbeitet von J. Langer. Über weitere Fluorid-Synthesen wird demnächst in dieser Zeitschrift berichtet.

Sofern die Temperatur-, Druck- und Molverhältnisse passend gewählt werden, können im Falle von Chloriden mit mehreren Chloratomen in der Molekel auch die Zwischenprodukte der stufenweisen Fluorierung erhalten werden. Viele Fluorverbindungen, zu deren Darstellung bisher flüssiger Fluorwasserstoff, Antimontrifluorid oder elementares Fluor notwendig waren (wie z. B. Thionylfluorid oder Sulfurylfluorid) werden damit auf weit bequemere Weise darstellbar.

Die Abtrennung des als Nebenprodukt entstehenden Schwefeldioxyds ist natürlich bei wesentlich höher bzw. tiefer siedenden Fluoriden einfach. Sofern der Siedepunkt des entstehenden Fluorides in der Nähe des Siedepunktes des Schwefeldioxyds liegt, benötigt man zur Trennung eine gut wirkende Gasdestillationskolonne. Insbesondere wenn mehrwertige Fluoride aus den entsprechenden Chloriden dargestellt werden sollen, kann sich ein ungünstiges Verhältnis des Flüssigkeitsvolumens zur Menge des festen Fluorsulfinats störend auswirken. In diesem Fall kann man das Chlorid mit einer sich indifferent verhaltenden, leichtabtrennbaren Flüssigkeit (z. B. Benzol) verdünnen oder mehrfach mit kleineren Sulfinatportionen umsetzen.

Halogenide, welche zu komplexbildenden Fluoriden führen, ergeben mit Fluorsulfinaten Salze der entsprechenden Fluorosäuren. So setzen sich BCl_3, $SiCl_4$ und $SbCl_5$ mit KSO_2F zu KBF_4, K_2SiF_6 und $KSbF_6(+ KSbCl_6)$ um:

$$BCl_3 + 4\,KSO_2F \rightarrow KBF_4 + 3\,KCl + 4\,SO_2$$
$$SiCl_4 + 6\,KSO_2F \rightarrow K_2SiF_6 + 4\,KCl + 6\,SO_2$$
$$6\,SbCl_5 + 6\,KSO_2F \rightarrow KSbF_6 + 5\,KSbCl_6 + 6\,SO_2.$$

C. Zur Frage der Existenz von Fluorsulfinsäure

Flüssiger Fluorwasserstoff und flüssiges Schwefeldioxyd sind in jedem Verhältnis mischbar. Um die Frage beantworten zu können, ob in flüssigen Mischungen von HF und SO_2 auch eine Verbindung der beiden Komponenten vorliegt, wurde das Schmelzpunktsdiagramm des Systems HF/SO_2 ermittelt[6]). Aus dem Vorhandensein zweier Eutektika und eines Schmelzpunktsmaximums ist eindeutig zu ersehen, daß Fluorwasserstoff und Schwefeldioxyd in der flüs-

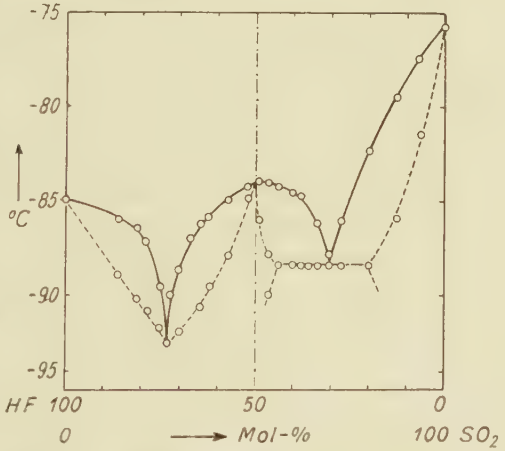

Abb. 3. Zustandsdiagramm des Systems Fluorwasserstoff-Schwefeldioxyd

[6]) Anmerkung siehe S. 302.

sigen Phase eine Verbindung bilden; aus der Lage des Maximums ergibt sich, daß dieselbe die Zusammensetzung $HF \cdot SO_2$ besitzt (vgl. Abb. 3!). Ob es sich hierbei um eine „Molekülverbindung" $HF \cdots SO_2$ oder die eigentliche Fluorsulfinsäure $F \cdot SO \cdot OH$ handelt, müßte auf ramanspektroskopischem Wege geklärt werden. Aus der Tatsache, daß Fluorwasserstoffgas und Schwefeldioxydgas beim Mischen keine wesentliche Volumenkontraktion bzw. Druckminderung ergeben, ist zu schließen, daß Fluorsulfinsäure in der Gasphase nicht beständig ist. Die Unbeständigkeit der Fluorsulfinsäure ist im Hinblick auf die Unbeständigkeit der schwefligen Säure wohl nicht überraschend.

Versuchsteil

1. Tetramethylammoniumfluorsulfinat

$$\underset{93{,}14}{N(CH_3)_4F} + \underset{64{,}06}{SO_2} \rightarrow \underset{167{,}20.}{N(CH_3)_4SO_2F}$$

Sehr reines Tetramethylammoniumfluorid[7]) wird am besten durch Umsetzen einer HF-freien, wäßrigen Lösung von Silberfluorid (aus Silbercarbonat und 40proz. Flußsäure herzustellen) mit einer gesättigten Lösung von Tetramethylammoniumjodid erhalten. (Die notwendigen Lösungsvolumina kann man durch vorangehende Titration mit Eosinnatrium-Indizierung leicht bestimmen.) Nach dem Abfiltrieren des AgJ-Niederschlages wird die Lösung — welche weder mit $AgNO_3$ noch mit KJ einen Niederschlag ergeben darf — in einer Platinschale im Wasserstrahlvakuum soweit als möglich eingeengt. Nach längerem Stehen über P_2O_5 scheiden sich Kristalle ab, welche auf einer Fritte abgesaugt werden können. Ein bequem zu handhabendes und sehr gut haltbares Pulver ist das Monohydrat, welches man erhält, wenn man das Produkt 3 bis 4 Stunden im Hochvakuum bei 120° entwässert.

Vor der Umsetzung mit Schwefeldioxyd muß das Fluorid vollkommen entwässert werden. (1 Mol Wasser zersetzt 4 g-Formelgewichte Fluorsulfinat!). Hierzu wird das Monohydrat in dem Gefäß, in welchem später Schwefeldioxyd aufkondensiert wird, etwa 2—3 Stunden im Hochvakuum auf 160° erhitzt. (Da sich das Fluorid bereits bei 180° in Trimethylamin und Methylfluorid zersetzt, muß die angegebene Entwässerungstemperatur genau eingehalten werden!) Auf das erhaltene, staubfeine, äußerst hygroskopische Produkt wird schließlich über P_2O_5 getrocknetes Schwefeldioxyd in zur Lösung eben ausreichender Menge kondensiert. Nach dem Abkondensieren des SO_2-Überschusses hinterbleibt ein farbloses Produkt, dessen Zusammensetzung genau der Formel $N(CH_3)_4SO_2F$ entspricht. Ein zu geringer Schwefelgehalt und Gelbfärbung der Substanz (die Färbung ist auf die Bildung des SO_2-Solvates des Tetramethylammonium-disulfits zurückzuführen),

[6]) Die Untersuchung wurde in einer Quarzglasapparatur ausgeführt, welche ebenso gestaltet war, wie eine bereits früher beschriebene Apparatur zur Ermittlung des Schmelzpunktsdiagramms des Systems SO_2/N_2O_4 (vgl. F. Seel und H. Meier, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 218 (1953)). Das Dampfdruckthermometer, welches es gestattete, die Temperatur auf 0,1° abzulesen, enthielt CO_2.

[7]) Vgl. A. T. Lawson u. N. Collie, J. chem. Soc. [London] **53**, 627 (1888).

deuten darauf hin, daß das Fluorid vor der Umsetzung mit Schwefeldioxd nicht vollständig entwässert oder nicht genügend rein war.

Die Umsetzungen von Tetramethylammoniumfluorsulfinat mit Alkalijodiden wurden in einer bereits früher beschriebenen Apparatur ausgeführt[8]).

2. Kaliumfluorsulfinat

$$\begin{array}{ccccc} KF & + & SO_2 & \rightarrow & KSO_2F \\ 58{,}10 & & 64{,}06 & & 122{,}16. \end{array}$$

Für präparative Zwecke stellt man Kaliumfluorsulfinat am besten in Rührautoklaven dar.

a) 1 kg fein gepulvertes, wasserfreies Kaliumfluorid wird in einem eisernen Rührautoklaven von etwa 4 Liter zusammen mit etwa 2 kg flüssigem Schwefeldioxyd unter langsamem Rühren bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach etwa fünf Tagen kann man das überschüssige Schwefeldioxyd abblasen. Man erhält auf diese Weise etwas über 2 kg ungefähr 95 Mol-proz. Kaliumfluorsulfinat[9]).

b) 1 kg fein gepulvertes Kaliumfluorid wird in einen 4-Liter-Rührautoklaven gefüllt. Hierauf wird eine Stahlflasche mit flüssigem Schwefeldioxyd von Raumtemperatur angeschlossen, die im Autoklaven enthaltene Luft durch SO_2 verdrängt und das Autoklavenventil geschlossen. Nach dem Einschalten der Rührung setzt eine lebhafte Absorption von Schwefeldioxyd ein, welche nach der Addition von etwa 1 kg SO_2 abklingt. Man erhält etwa 2 kg eines 90 Mol-proz. Kaliumfluorsulfinates[9]).

Das Schüttgewicht von 90—95 Mol-proz. KSO_2F ist 80 g/100 ml.

Kleinere Mengen Kaliumfluorsulfinat kann man auch in Einschlußrohren aus Jenaer Geräteglas erhalten. Es ist dabei darauf zu achten, daß das Fluorid wasser- und bifluoridfrei, sowie möglichst fein gepulvert eingesetzt werden muß und daß die Rohre bereits von Anfang an stark geschüttelt werden. Nach 14 Tagen wurde auf diese Weise 60—70proz. Fluorsulfinat, nach 4 Wochen 80proz. Fluorsulfinat erhalten. Die Umwandlung von Rubidium- und Cäsiumfluorid in Fluorsulfinat ist bereits nach 5—6 Tagen praktisch beendet. Natriumfluorid war nach 7 Wochen nur zu 2,3% in Fluorsulfinat umgewandelt worden. (Durch Umsetzen von Natriumjodid mit Tetramethylammoniumfluorsulfinat in fl. SO_2 kann man bis zu etwa 50proz. Natriumfluorsulfinat gewinnen.

3. Darstellung von Säurefluoriden mittels Kaliumfluorsulfinat

a) Sulfurylfluorid aus Kaliumfluorsulfinat und Fluor

$$\begin{array}{ccccccc} KSO_2F & + & F_2 & \rightarrow & KF & + & SO_2F_2 \\ 122{,}16 & & 38{,}00 & & 58{,}10 & & 102{,}106. \end{array}$$

135 g etwa 90proz. Kaliumfluorsulfinat werden lose in ein etwa 2,5 cm weites und 45 cm langes, senkrecht stehendes Nickelrohr gefüllt. Das obere Ende des Rohres ist mit einem Kondensationsgefäß verbunden, welches mit Trockeneis oder mit flüssiger Luft gekühlt wird. Schließlich wird durch das Rohr von unten nach oben ein langsamer Strom trockener Luft gesaugt. Zur Einleitung der Umsetzung wird dem Luftstrom ein Fluorstrom beigemischt, und zwar in der Weise, daß das Volumverhältnis Fluor:Luft etwa gleich 1:1 ist. Die exotherme Reaktion beginnt alsbald am unteren Ende des Rohres.

---

[8]) F. Seel u. Th. Gössl, Z. anorg. allg. Chem. **263**, 259 (1950).

[9]) Die Ausarbeitung dieser Vorschrift verdanken wir Herrn Dr. H. Jonas, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

Man kann infolge der Erwärmung das Fortschreiten der Reaktionszone von unten nach oben und damit auch das Ende der Umsetzung deutlich feststellen. Es muß darauf geachtet werden, daß die Reaktionstemperatur 60—70° C nicht wesentlich übersteigt, andernfalls ist der Fluorstrom zu drosseln, bzw. der Luftstrom zu verstärken. In dem Kondensationsgefäß sammelt sich Sulfurylfluorid in praktisch theoretischer Ausbeute an. Zur Entfernung von Thionylfluorid und Thionyltetrafluorid, welche dem Rohprodukt in sehr geringer Menge beigemischt sein können, wird das Rohgas durch Wasser geleitet und in einem Gasometer aufgefangen. (In einem mit Wasser gefüllten Gasometer kann Sulfurylfluorid nur kurzzeitig aufbewahrt werden.)

b) Chlorsulfurylfluorid aus Kaliumfluorsulfinat und Chlor

$$\underset{122{,}16}{KSO_2F} + \underset{70{,}91}{Cl_2} \rightarrow \underset{74{,}56}{KCl} + \underset{118{,}52.}{SO_2ClF}$$

Die Umsetzung von Chlor mit einer beliebigen Menge Kaliumfluorsulfinat kann in einem senkrecht angeordneten, unten mit einer Siebplatte versehenen und oben mit einem Kondensationsgefäß verbundenen Glasrohr ausgeführt werden (vgl. Abb. 4!). Auch die „Chlorierung" von Kaliumfluorsulfinat erfolgt ohne äußere Wärmezufuhr. Man kann das Fortschreiten der Reaktion wiederum an der Erwärmung der Fluorsulfinatsäule gut beobachten. In dem mit Trockeneis gekühlten Kondensationsgefäß wird praktisch reines Sulfurylchlorfluorid verflüssigt.

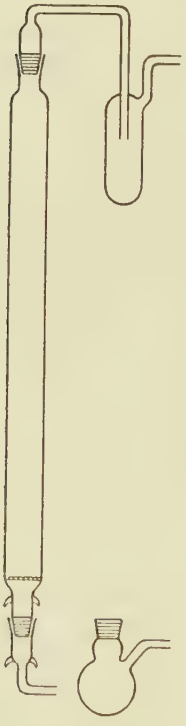

Abb. 4. Apparatur zur Umsetzung von gasförmigen Halogeniden mit Kaliumfluorsulfinat

c) Sulfurylfluorid aus Kaliumfluorsulfinat und Chlor

$$\underset{244{,}32}{2\,KSO_2F} + \underset{70{,}91}{Cl_2} \rightarrow \underset{149{,}12}{2\,KCl} + \underset{102{,}06}{SO_2F_2} + \underset{64{,}06.}{SO_2}$$

Beheizt man das Reaktionsrohr in der oberen Hälfte von außen mittels eines elektrischen Röhrenofens auf 170—180°C, so setzt sich das bei der Einwirkung von Chlor auf Fluorsulfinat primär gebildete Sulfurylchlorfluorid weiter zu Sulfurylfluorid und Schwefeldioxyd um. (Das Ende der Reaktion erkennt man im Falle der empfohlenen Anordnung sehr einfach daran, daß die sich selbständig erwärmende Reaktionszone, welche für die Bildung von $ClSO_2F$ charakteristisch ist, die von außen erhitzte Zone, in der die Umwandlung $ClSO_2F \rightarrow SO_2F_2$ erfolgt, erreicht hat.) Bei Kühlung mit Trockeneis sammelt sich in dem Kondensationsgefäß ein Gemisch der beiden Reaktionsprodukte an, welches durch fraktionierte Destillation leicht getrennt werden kann.

Bei größeren Ansätzen ist es zweckmäßig, die Umsetzung in Autoklaven auszurühren. Zur Umsetzung von 500 g (90 Molproz.) Kaliumfluorsulfinat bringt man das Salz in einen Rührautoklaven von etwa 2 Liter Inhalt. Dazu werden 140 g flüssiges Chlor mittels Stickstoff unter Rühren des Autoklaveninhaltes bei Zimmertemperatur eingedrückt. Die Umsetzung des Chlors mit dem Fluorsulfinat setzt sofort ein, wobei sich der Autoklaveninhalt bis auf etwa 100° erwärmt. Das Reaktions-

gemisch wird noch etwa 4 Stunden bei einer Temperatur von 80° unter Rühren belassen. Dann werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert und aus diesen durch Fraktionierung das Schwefeldioxyd von Sulfurylfluorid getrennt. Die Ausbeute an Sulfurylfluorid ist (bezogen auf das eingesetzte Chlor) praktisch quantitativ. Der Rückstand im Autoklaven besteht im wesentlichen aus Kaliumchlorid neben geringen Mengen an restlichem Kaliumfluorid und Kaliumfluorsulfinat[9]).

d) Thionylfluorid

$$\underset{244,32}{2\,KSO_2F} + \underset{118,97}{SOCl_2} \rightarrow \underset{149,12}{2\,KCl} + \underset{86,06}{SOF_2} + \underset{128,12.}{2\,SO_2}$$

Zur Umsetzung von 0,5 Mol (= 36 ml) Thionylchlorid werden in das in Abb. 4 dargestellte Reaktionsrohr 210 g (90 Mol-proz.) Kaliumfluorsulfinat (entspr. 1,5 Mol KSO_2F) eingefüllt. (Das Rohr muß in diesem Falle bei einem Innendurchmesser von 30 mm eine Länge von 600 mm besitzen.) Hierauf wird an das untere Ende der Säule ein 50 ml Rundkolben angesetzt, welcher das Thionylchlorid enthält. Nach dem Anheizen der Säule auf 150° C wird das im Kolben enthaltene Säurechlorid mittels eines Wasserbades bis zum Sieden erhitzt und ein langsamer Strom trockener Luft oder Stickstoffs durch die Apparatur geleitet. Kurz nach dem Beginn des Siedens entweicht aus dem oberen Ende des Reaktionsrohres ein gleichmäßiger Strom von Thionylfluorid und Schwefeldioxyd im molaren Verhältnis 1:2. Die beiden Gase können nach dem Verflüssigen durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden.

e) Phosphortrifluorid

$$\underset{366,48}{3\,KSO_2F} + \underset{137,35}{PCl_3} \rightarrow \underset{223,68}{3\,KCl} + \underset{87,98}{PF_3} + \underset{192,18.}{3\,SO_2}$$

In der gleichen Weise wie unter d) beschrieben wird $^1/_3$ Mol (= 29 ml) Phosphortrichlorid umgesetzt. Die Abtrennung des gebildeten Phosphortrifluorids vom gleichzeitig entstandenen Schwefeldioxyd ist infolge der sehr verschiedenen Siedepunkte der verflüssigten Gase [Kp(PF_3) = −101°, Kp. (SO_2) = −10°] einfach auszuführen. Zudem können geringe SO_2-Anteile in PF_3 mittels eiskalten Wassers ausgewaschen werden.

f) Arsentrifluorid

$$\underset{366,48}{3\,KSO_2F} + \underset{181,36}{AsCl_3} \rightarrow \underset{223,68}{3\,KCl} + \underset{131,91}{AsF_3} + \underset{192,18.}{3\,SO_2}$$

In einer aus Eisen gefertigten Destillationsapparatur, bei welcher der Reaktionskolben leicht gegen die Vorlage austauschbar sein soll, werden 84 ml Arsentrichlorid (= 1 Mol) fünfmal mit 80 g (90 Mol-proz.) Kaliumfluorsulfinat destilliert [Kp. ($AsCl_3$) = 130°, Kp. (AsF_3) = 63°]. Die Ausbeute beträgt bei sorgfältigem Arbeiten etwa 80% d. Th.

g) Chloracetylfluorid, Benzoylfluorid, Benzolsulfonsäurefluorid

$$\underset{122,16}{KSO_2F} + \underset{112,95}{CH_2Cl \cdot COCl} \rightarrow \underset{74,56}{KCl} + \underset{96,49}{CH_2Cl \cdot COF} + \underset{64,06}{SO_2}$$

$$+ \underset{140,57}{C_6H_5COCl} \rightarrow \quad . \quad + \underset{124,11}{C_6H_5COF}$$

$$+ \underset{176,62}{C_6H_5SO_2Cl} \rightarrow \quad + \underset{160,16.}{C_6H_5SO_2F}$$

In einem Destillationskolben werden 150 g etwa 90proz. Kaliumfluorsulfinat mit 110 g Chloracetylchlorid bzw. 140 g Benzoylchlorid oder 175 g Benzolsulfochlorid angeteigt. Zunächst wird etwa 1 Stunde auf 110° erhitzt, wobei im Falle der Umsetzung von Chloracetylfluorid ein Rückflußkühler aufzusetzen ist. Chloracetylfluorid (Kp. 75° C) kann hierauf unmittelbar abdestilliert werden. Bei der Umsetzung von Benzoylchlorid und Benzolsulfofluorid ist es zweckmäßig, noch eine halbe Stunde lang auf etwa 150° zu erhitzen und die gebildeten Fluoride (Kp. 155° C bzw. 207° C) im Vakuum abzudestillieren. Die Ausbeute entspricht (bezogen auf die eingesetzten Chloride) etwa 95% d. Th. Sofern das erhaltene Säurefluorid noch etwas Säurechlorid enthält, läßt sich letzteres durch wiederholte Destillation mit einer kleinen Menge Fluorsulfinat entfernen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Gewährung von Forschungsbeihilfen, durch welche diese Arbeit in entscheidender Weise gefördert wurde. Herrn Dr. E. Müller danken wir für die Entwicklung und den Bau eines Gerätes zur photometrischen Auswertung von Pulveraufnahmen, Herrn Dipl.-Chem. K. Ballreich für Mitwirkung bei den röntgenographischen Untersuchungen.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1955.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Jährlich erscheinen 5 Bände mit je 6 Heften. Bezugspreis pro Band DM 24.— zuzügl. Postgebühren